

**Family list****8** family members for:**DE1544837**

Derived from 5 applications.

Back to DE1544837

- 1 No English title available**  
Publication info: **DE1544837 A1** - 1970-04-09  
**DE1544837 B2** - 1973-06-28  
**DE1544837 C3** - 1974-02-07
- 2 ELASTOMERS FROM POLYETHERS AND ETHYLENE IMINE DERIVATIVES**  
Publication info: **DE1745810 A1** - 1970-01-02  
**DE1745810 B2** - 1971-12-02
- 3 No English title available**  
Publication info: **FR1423660 A** - 1966-01-07
- 4 Synthetic elastomers and their preparation**  
Publication info: **GB1044753 A** - 1966-10-05
- 5 ELASTOMERS FROM POLYETHERS AND ETHYLENE IMINE DERIVATIVES**  
Publication info: **US3453242 A** - 1969-07-01

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**DE1544837**

**Patent number:** DE1544837  
**Publication date:** 1970-04-09  
**Inventor:** SCHMITT WERNER; PURRMANN ROBERT; JOCHUM  
PETER; ZAHLER WOLF DIETER  
**Applicant:** ESPE PHARM PRAEP  
**Classification:**  
**- international:** *A61K6/10; C08G18/10; C08G63/685; C08G63/91;  
C08G65/329; C08G73/02; A61K6/10; C08G18/00;  
C08G63/00; C08G65/00; C08G73/00;*  
**- european:** A61K6/10; C08G18/10; C08G63/685; C08G63/91D;  
C08G65/329; C08G73/02L  
**Application number:** DE19651544837 19650519  
**Priority number(s):** DE1963E024917 19630529; US19640368999 19640520

**Report a data error here**

Abstract not available for DE1544837

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**1: PLASTICS; METAL FINISHING - p.18 -**

32628P.

A28-E14.

ESPEFA....R01.

ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER.

=DT-1745810-Q...

C08g-33/08 G03g-49/00 (02-01-70).. (clg 29-05-63  
DT as E24917).

Transparent rubbery elastomers.. G1-.

Are obtained by cross-linking, est. with electroreg-  
atively substd. aryl sulphonic acid methyl esters, an  
essentially linear ethylene imine cpd. having an ave. mol  
wt. of at least 1000, an ethylene imine equivalent of at  
least 500 and a max. viscosity of 30000 poise/70 C.  
Pref. the ethylene imine contains functional gps. substd.  
by ethylene imine gps. at the ends of the chains, and  
has an ave. mol. wt. of 1000-20000, esp. 3000-10000,  
a suitable ethylene imine cpd. being a linear polyester,  
polyether or polythioether of mol. wt. 1000-20000, ob-  
tained e.g. by acrylating polyesters or polyethers with  
olefinic carboxylic acids and then adding ethylene imine  
to the product. (29.5.63 as E.24917.)

**DAS**

WEST GERMANY -DAS - 2.12.71 Week 54

32628P

A28

=DT 1745810

Ethyleneimine cpds.-for moulding compns. based on linear polyethers thioethers or polyesters with terminal ethyleneimine groups.

The cpds. are made from acylated polyesters or polyethers (pref. acylating agents are crotonic or acrylic anhydrides) which are reacted with ethyleneimine to yield cpds. with an ethyleneimine equiv. of 1000-8000, which in turn are cross-linked with the usual agents, pref. electronegatively substd. arylsulphonic acid methyl esters. The reactions is smooth and can be carried out in a short time and relatively low temp. The products are odourless, do not require fillers are transparent and are rubber-like with a permanent elasticity. Plasticisers are usually compatible with the cpds. and improve their workability. They have long storage life and are not sensitive to moisture. Cross-linking time and temp. can be varied within wide limits. The cpds. can be used for elastic mouldings, as sealing cpds. or coatings, for filling of cracks, for impressions in dentistry, for foams. Transparent variations can be used for optical systems. 29.5.63 as E24917 C08g-33/08; 49/00 (2.12.71) ESP  
FAB PHARMAZEUTISCHER PRAPARATE GMBH .

-DT 1761204

51

Int. Cl.:

C 08 g, 33/08

C 08 g, 49/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b5, 33/08

39 b5, 49/00

10

11

# Offenlegungsschrift 1 544 837

21

Aktenzeichen:

P 15 44 837.0 (E 29344)

22

Anmeldetag:

19. Mai 1965

43

Offenlegungstag: 9. April 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

20. Mai 1964

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

368999

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomere auf der Basis von Äthyleniminverbindungen

61

Zusatz zu:

1 745 810

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

ESPE Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH, 8031 Seefeld

Vertreter:

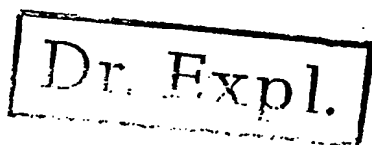
—

72

Als Erfinder benannt:

Schmitt, Dr. Werner; Purrmann, Dr. Robert; 8130 Starnberg;  
Jochum, Dr. Peter; Zahler, Dr. Wolf Dieter; 8031 Hechendorf

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 5. 1968



1A-27 028

1544837

B e s c h r e i b u n g  
zu der Patentanmeldung

ESPE Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH  
Seefeld / Oberbayern

betreffend

Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomerer  
auf der Basis von Äthyleniminverbindungen

Zusatz zu Patent... (Patentanmeldung E 24 917 IVd/39c)

Die Herstellung kautschukähnlicher Produkte erfolgt im allgemeinen durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen. Eine andere Art von Polykondensationsprodukten mit kautschukähnlichen Eigenschaften sind die als Thioplaste bekannten Reaktionsprodukte wässriger Lösungen von Alkalipolysulfiden mit aliphatischen Dihalogeniden. Bekannt sind ferner die nach zahlreichen Kondensationsverfahren erhältlichen Silikonkautschuke. Durch Polyaddition können hochmolekulare kautschukartige Verbindungen mit einer breiten Variationsfähigkeit hinsichtlich der Ausgangsstoffe hergestellt werden. Typische Vertreter hierfür sind die Polyure-

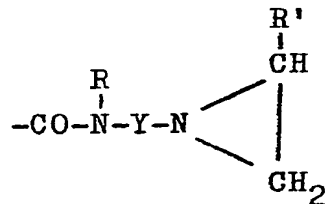
thane, z.B. das Umsetzungsprodukt eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem Diisocyanat, das anschließend vernetzt worden ist.

Gegenstand des Hauptpatents ist die Herstellung kautschukartiger Elastomerer auf der Basis von Äthyleniminverbindungen durch Vernetzung, wobei man als Äthyleniminverbindung eine im wesentlichen lineare Verbindung vom durchschnittlichen Mindest-Molgewicht 1000, einem Mindest-Äthyleniminäquivalent von 500 sowie einer Höchstviskosität von 30 000 P/70° C verwendet und die Vernetzung je nach Wahl des Ausgangsmaterials in praktisch jeder gewünschten Zeit und innerhalb eines weiten Temperaturbereiches, z.B. zwischen 0 und 100° C, mit Hilfe der für niedermolekulare Äthyleniminverbindungen üblichen Vernetzer durchführt.

Die Herstellung von Überzügen und Formkörpern auf der Grundlage von Polymerisationsprodukten von Äthylenimin bzw. dessen Derivaten war zwar schon bekannt (vgl. z.B. die DBP 836 353 und 919 265). Auch ist in der DAS 1 020 790 ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyesterharze beschrieben, bei dem Äthylenimin an bestimmte ungesättigte Polyester angelagert wird. Man hat hierbei aber ziemlich harte Produkte erhalten. Das Hauptpatent hat ge-

genüber diesem Stand der Technik jedoch zum ersten Mal die Brauchbarkeit der Polyiminderivate für die Herstellung von kautschukartigen Produkten gezeigt.

In weiterer Ausbildung des Verfahrens des Hauptpatents wurde festgestellt, daß man vorteilhafterweise als Ausgangsmaterial eine polymere Äthyleniminverbindung verwenden soll, in der Carboxylgruppen säureamidartig mit dem Äthyleniminrest verbunden vorliegen, wobei sich zwischen der Äthyleniminingruppe und der Säureamidgruppe ein zweiwertiger organischer Rest befindet. Diese erfindungsgemäß als Ausgangsverbindung für die Herstellung der kautschukartigen Elastomere zu verwendenden Äthyleniminverbindungen enthalten an den Enden und/oder in den Seitenketten durchschnittlich mehr als einen Rest der allgemeinen Formel



in der R und R' = H oder ein Alkylrest ist und Y ein zweiwertiger organischer Rest bedeutet.

Unter "Carboxylgruppen" sind auch alle Derivate von Carboxylgruppen zu verstehen, welche zur Ausbildung von Säure-

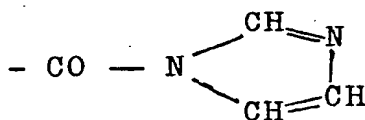


amidgruppen befähigt sind. Darunter sind z.B. Ester zu verstehen, vorzugsweise solche, die unter Aminolyse leicht in Säureamide übergeführt werden können, wie Methylester, sogenannte "aktivierte" Ester, z.B. Arylester der allgemeinen Formel



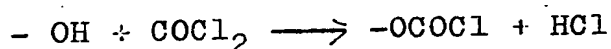
Unter diesen haben sich Arylester mit negativen Substituenten am Benzolkern, z.B. Nitrogruppen oder Halogenatome, besonders bewährt. Beispiel hierfür sind 3,5-Dichlorphenylester, 2,4-Dichlorphenylester, 2,4-Dibromphenylester, 4-Nitrophenylester, 2,4,5-Trichlorphenylester, 2,4-Dinitrophenylester.

Auch energiereiche N-Acylverbindungen können vorteilhaft eingesetzt werden. Unter diesen sind Säureamidgruppierungen zu verstehen, die aminolytisch leicht gespalten werden können, z.B. Imidazolide von Carbonsäuren der allgemeinen Formel



In der Regel ist es nicht nötig, diese besonders leicht und schonend aminolysierbaren Derivate zu isolieren; vielmehr kann meist in einem "Eintopfverfahren" der aktivierte Ester oder die aminolysierbare N-Acylverbindung hergestellt und gleich anschließend mit einem Alkylenimin-

derivat umgesetzt werden, wodurch die Äthyleniminingruppen unter Ausbildung von Säureamidbindungen in das Makromolekül eingeführt werden. Zu den in Frage kommenden Carboxylderivaten gehören auch Carbonsäurechloride, insbesondere Kohlensäureesterchloride (auch als Chlorameisensäureester oder Chlorkohlensäureester bezeichnet), wie sie z.B. durch Einwirkung von Phosgen auf OH-Gruppen nach der allgemeinen Gleichung erhältlich sind:



Als Ausgangsmaterial sind allgemein gut geeignet die im wesentlichen linearen, also bifunktionellen Polymeren mit endständigen Carboxyl- oder OH-Gruppen, an die dann Reste mit Alkyleniminogruppen angebracht werden.

Besonders bewährt haben sich im wesentlichen linear aufgebaute Polyäther und Polyester, welche OH-Gruppen oder Carboxylgruppen an den Enden und/oder in Seitenketten enthalten. Polymere, welche die OH-Gruppen oder Carboxylgruppen ausschließlich oder zum größten Teil an den Kettenenden enthalten, bieten den Vorteil, daß sie zu Elastomeren mit einheitlicherer Kettenlänge zwischen den Vernetzungsstellen und damit oft zu überlegenen mechanischen Eigenschaften führen.

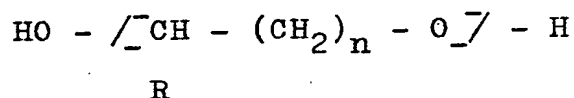
Bei den Polyäthern - manchmal auch Polyglykoläther bezeichnet - kommen in Frage z.B. Polymerisate und Mischpolymeri-

009815/1802

BAD ORIGINAL - 6

sate cyclischer Äther, insbesondere mit drei bis fünf Ringgliedern, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Tetrahydrofuran, Oxetan (Trimethylenoxyd), sowie Substitutionsprodukte. Auch verzweigte Produkte kommen in Frage, wie Polyoxyalkylierungsprodukte von drei- oder mehrwertigen Alkoholen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Ausgangsverbindungen eignen sich besonders Polyglykoläther folgender allgemeiner Formel



Dabei ist

$n = 1, 2 \text{ oder } 3$

$m =$  der durchschnittliche Polymerisationsgrad, vorzugsweise etwa 25-500

$R = \text{H oder Alkyl}.$

Bei Mischpolymerisaten kann  $R$  auch verschiedene Bedeutungen im gleichen Molekül besitzen.

Soweit die Produkte nicht bereits Carboxylgruppen als Substituenten enthalten, können diese nach üblichen Verfahren eingeführt werden, beispielsweise durch Reaktion end- oder seitenständiger Hydroxylgruppen mit Isocyanatocarbonsäure-

estern (N-Carbonyl-aminosäureestern). In Frage kommen z.B. Isocyanato-essigsäureester,  $\alpha$ -Isocyanato-propionsäure-ester, 6-Isocyanatocaprinsäure-ester, 11-Isocyanato-undekansäure-ester. Ferner können Polymere mit end- und/oder seitenständigen OH-Gruppen, insbesondere Polyäther, durch Umsatz mit Dicarbonsäuren oder deren Derivaten mit Carboxylgruppen ausgestattet werden. Geeignet sind z.B. Bernsteinsäure oder Phthalsäure, insbesondere deren Anhydride.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, end- oder seitenständige Hydroxylgruppen (letztere sind beispielsweise durch Einpolymerisation von Glycidacetat in einen Polyäther und anschließende Verseifung erhältlich) mit Phosgen in Chlorameisenester überzuführen und sie anschließend mit Aminosäureestern umzusetzen. Verwendet man dabei Ester sekundärer Aminosäuren, so werden Urethanester erhalten, welche anstelle einer NH- eine N-Alkylgruppe im Urethanrest aufweisen. Die Chlorameisenester können auch direkt mit Alkyleniminoaminen umgesetzt werden.

Auch sogenannte isocyanatverlängerte Polyäther sind brauchbar, d.h. verhältnismäßig niedermolekulare Polyätherglykole, deren Molekulargewicht durch Umsatz mit mehrwertigen Isocyanaten erhöht wurde. In der Regel wird man dabei vorzugsweise Diisocyanate verwenden, da die Produkte im wesentli-

chen linear aufgebaut, d.h. nur wenige Verzweigungsstelle enthalten sollen.

Es ist auch möglich, cyclische Äther, vorzugsweise Epoxyde, mit Carbalkoxygruppen in Polyäther einzupolymerisieren. Geeignet sind z.B. Epoxydierte Olefincarbonsäureester, z.B. 4,5-Epoxy-valeriansäureester oder 10,11-Epoxy-undekansäureester. Ester der Glycidsäure sind weniger geeignet, da sie häufig instabile Polymerisate ergeben.

Von den ebenfalls bekannten Polyestern der verschiedenartigsten Konstitution eignen sich für die Herstellung der Ausgangsverbindungen der vorliegenden Erfindung besonders solche, die aus Dicarbonsäuren und Diolen aufgebaut sind. Brauchbare Carbonsäuren und Diole sind z.B. Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, p-Phenylen-diessigsäure sowie äther- und thioäthergruppenhaltige Dicarbonsäuren, z.B. 2,5-Dioxa-hexandicarbonsäure-1,6, 2,2'-Äthylen-dithio-diessigsäure, 2,2'-p-Xylylen-dithio-diessigsäure, Äthylenglykol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,3, Hexandiol-1,6, 2-Äthylhexandiol-1,3, 2,2-Dimethyl-propandiol-1,3, 2-Methyl-2-propyl-propandiol-1,3, Triäthylenglykol, Tripropylenglykol, Polyäthylenglykole, Polyp(ropyl)englykole und Thiodiglykol. Benzolderivate sollen vorzugsweise nur in verhältnismäßig geringer Menge im Gemisch mit aliphatischen Dicarbonsäuren bzw. Diolen eingesetzt werden.

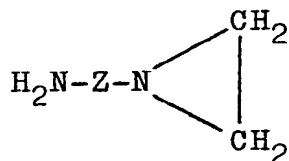
009815/1802

BAS ORIGINAL

Die Mitverwendung geringer Mengen tri- oder tetra-funktioneller Alkohole, z.B. Trimethylolpropan oder Pentaerythrit oder Carbonsäuren, wie Tricarballdisäure ist möglich und in manchen Fällen für die mechanischen Eigenschaften der Endprodukte sogar vorteilhaft. Zweckmäßig verwendet man Polyester mit Carboxyl-Endgruppen. Es ist allerdings auch möglich, Polyester mit OH-Endgruppen in an sich bekannter Weise, wie oben bei den Polyäthern ausgeführt, in einer besonderen Reaktion mit Carboxylgruppen auszustatten. In der Regel wird man die Bausteine der Polyester so auswählen, daß letztere verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte aufweisen, um Kristallisationstendenzen in den Elastomeren zurückzudrängen. Dies kann in bekannter Weise, z.B. durch Verwendung von Bausteinen mit einer ungeraden Anzahl von Kettengliedern oder durch Einbau von Äthergruppen bewirkt werden. Ebenso kann die Hydrophilität der Endprodukte durch Wahl der Ausgangsmaterialien in weiten Grenzen beeinflußt werden. Beispielsweise leiten sich vom Polypropylenoxyd Produkte hoher Hydrophilität ab, während andererseits, etwa durch Einbau von Dicarbonsäuren oder Diolen, welche sich von Di- oder Polysiloxanen ableiten, in Polyester ausgesprochen hydrophobe Elastomere erhältlich sind. Beispiele für Di- und Polysiloxane sind Bis-3,3'-carboxy-propyl-tetramethyl-disiloxan, Bis-4,4'-carboxy-butyl-tetramethyl-disiloxan, Bis-3,3'-carboxy-propyl-octamethyl-tetrasiloxan oder Bis-oxymethyl-tetramethyl-disiloxan.

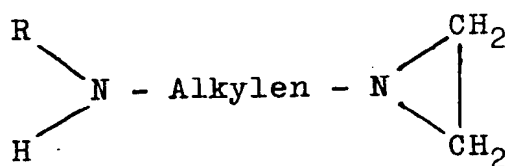
Verwendbar sind ferner Polythioäther oder Polyäther, die zusätzlich Thioäthergruppen enthalten, wie sie beispielsweise durch Polykondensation von Thiodiglykol erhältlich sind. Auch lineare Polyacetale sind geeignet. Diese Substanzklassen müssen, wie oben ausgeführt, ebenfalls end- oder seitenständige OH- oder Carboxylgruppen enthalten bzw. in bekannter Weise damit ausgestattet werden.

Als Reaktionspartner können prinzipiell alle Alkyleniminderivate verwendet werden, welche zusätzlich mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe im Molekül aufweise. Äthyleniminderivate mit primären Aminogruppen besitzen den Vorteil glatterer Reaktion. Sie entsprechen der allgemeinen Formel



wobei Z einen zweiwertigen organischen Rest bedeutet. Bei Verwendung sekundärer Amine ist es in der Regel nötig, die Carboxylgruppen erst in leicht aminolysierbare Derivate überzuführen, wie z.B., Cyanmethylester.

Eine bevorzugte Klasse von Alkyleniminderivaten besitzt die allgemeine Formel



009815/1802

wobei R = H oder Alkyl sein kann. Besonders brauchbar sind z.B. 2-Äthylenimino-äthylamin, 3-Äthylenimino-propylamin, 3-Äthylenimino-butylamin, 5-Äthyleniminopentylamin, 7-Äthyleniminoheptylamin.

Die Alkylenkette kann durch geeignete Gruppen, z.B. Äther- oder Säureamidgruppen, unterbrochen sein. Letztere Substanzklasse, in der eine Alkyleniminocarbonsäure säureamidartig mit einem Diamin verbunden ist, ist beispielsweise durch Umsatz von Alkyleniminocarbonsäureestern mit Diaminen darstellbar. Hierher gehören auch  $\alpha$ -Alkyleniminocarbonsäure-derivate, welche den Vorteil besonders niedriger Basizität aufweisen.

Für die Einführung der Alkyleniminingruppen in die vorgenannten Polymeren unter Ausbildung von Säureamidbindungen bieten sich mehrere Wege an.

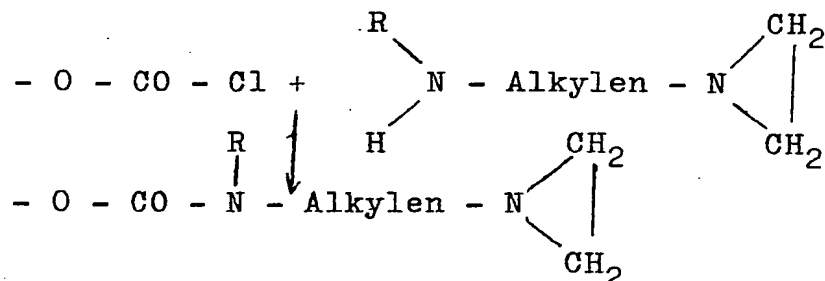
Prinzipiell sind alle üblichen Verfahrensweisen zur Ausbildung von Amid- bzw. Peptidbindungen brauchbar, bei denen die bekanntermaßen labile, insbesondere durch Säuren und Alkylierungsmittel angreifbare Äthyleniminingruppe stabil ist. Den Vorzug verdienen Verfahren, die verhältnismäßig milde Reaktionsbedingungen erlauben, wie sie in großer Zahl für die Peptidchemie entwickelt worden sind. Unter "Amidbindungen" sind auch die Amide der Kohlensäurehalbestere zu verstehen (Carbamidsäureester), welche aus den

009815/1802

D. D. ORIGINAL<sup>12</sup>



oben genannten Kohlensäureester-chloriden beim Umsatz mit Aminen nach folgender allgemeiner Gleichung entstehen



R = H oder Alkyl

Alkylen = Alkylengruppe, welche durch geeignete Gruppen, z.B. Äther- oder Säureamidgruppen, unterbrochen sein kann.

In Frage kommt z.B. die Aminolyse von Estern, insbesondere Methylestern, wobei die üblichen neutralen oder basischen Katalysatoren wie Diöle, Alkoholate usw. vorteilhaft zugesetzt werden können. Eine sehr günstige Verfahrensvariante besteht, wie bereits angedeutet, in der Aminolyse aktivierter Ester, wie sie in großer Zahl in der Literatur beschrieben sind. Die aktivierten Ester können z.B. in glatter Reaktion durch Umsatz der Carboxylgruppen enthaltenden Polymeren mit Diarylcarbonaten, Diarylsulfiten oder Triarylphosphiten, z.B. Bis-2,4-dinitrophenylcarbonat, Bis-p-nitrophenyl-sulfit oder Tris-2,4,5-trichlorphenylphosphit, erhalten werden; sie können ohne Isolierung der Aminolyse durch Aminoalkylenimine unterworfen werden.

009815/1802

BAD ORIGINAL

- 13 -

Als weitere Methoden bieten sich solche an, bei denen aus Carbonsäuren und Aminen infolge der Einwirkung bestimmter Reagentien unter Ausbildung aktiver Carboxyl-derivate, in der Regel sogenannter energiereicher N-Acyl-bindungen, als Zwischenprodukt Säureamidbindungen hergestellt werden können. Derartige Reagentien sind beispielsweise die N-Carbonylverbindungen gewisser Heterocyclen, wie N,N'-Carbonyldiimidazol oder Carbodiimide, wie Dicyclohexylcarbodiimid oder N-Cyclohexyl-N'-3-dimethyl-amino-propyl-carbodiimid.

Ferner können Säurechloride mit den Aminen zur Reaktion gebracht werden. Insbesondere geeignet sind die bekannten Kohlensäureester-chloride (Chlorameisensäureester) langkettiger Diöle usw.

Dabei können die Chlorameisenester entweder direkt mit den Äthyleniminderivaten zur Reaktion gebracht oder, z.B. durch Umsatz mit Phenolen in Gegenwart säurebindender Mittel, in gemischte Carbonate verwandelt werden, welche dann ihrerseits mit den Äthyleniminderivaten reagieren können.

Bei sämtlichen Verfahrensweisen ist stets darauf zu achten, daß vorhandene oder während der Reaktion entstehende Säuren oder saure Gruppen, worunter auch Phenole zu verstehen sind, neutralisiert oder entfernt werden. Dies kann in üblicher Weise durch alkalische Mittel, z.B.

NaOH, KOH,  $K_2CO_3$  oder vorzugsweise tertiäre Amine, z.B. Triäthylamin, in der Regel im Überschuß, oder Ionenaustauscher mit basischen Gruppen, geschehen.

In der Regel, insbesondere bei hochviskosem Ausgangsmaterial empfiehlt sich die Verwendung eines Lösungsmittels. In Frage kommen in erster Linie inerte Lösungsmittel sowie Alkohole. Die Reaktionstemperatur soll zur Schonung der Alkyleniminogruppen vorzugsweise  $100^{\circ}C$  nicht überschreiten. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt zwischen  $10$  und  $60^{\circ}C$ .

Selbstverständlich ist es nicht notwendig, sämtliche im polymeren Ausgangsmaterial vorhandenen Carboxylgruppen unter Ausbildung von Säureamidgruppen mit Äthyleniminingruppen auszustatten. So kann es beispielsweise genügen, in einem Polyäther, der durchschnittlich<sup>1)</sup> drei bis vier dieser Carbonestergruppen mit einem Amin umzusetzen, das zusätzlich eine Alkyleniminingruppe enthält.

Generell ist bei der Wahl der Ausgangsmaterialien und der Reaktionsbedingungen darauf zu achten, daß alkylierbare Gruppen nicht oder nur in geringem, kontrolliertem Ausmaß vorhanden sind bzw. entstehen, da sie bei der anschließenden Vernetzung, welche vorzugsweise von Alkylierungsmitteln ausgelöst wird, stören können. Unter "alkylierbare Gruppen" sind hier in erster Linie Amino-, Mer-  
+ )acht Carbonestergruppen enthält, durchschnittlich

009815/1802

BAD ORIGINAL

capto- und Hydroxylgruppen zu verstehen.

Als Vernetzer sind geeignet an sich bekannte Alkylierungsmittel und Säuren einschließlich Lewis-Säuren, d.h. grundsätzlich alle Verbindungen, die Äthylenimingruppen in Äthylenimmoniumgruppen überführen können (vgl. z.B. DBP 888 170 und 914 325).

Besonders geeignet sind Ester starker Säuren, z.B. Sulfonsäureester; bei diesen läßt sich durch Wahl der Alkoholkomponente und, sofern es sich um Abkömmlinge aromatischer Sulfonsäuren handelt, durch Variation der Substituenten am Benzolkern die Aktivität in sehr weiten Grenzen variieren. So setzt beispielsweise bei Verwendung von Sulfonsäure-methylestern der Vernetzungsvorgang in der Regel bei Raumtemperatur nach einigen Minuten ein und ist im wesentlichen nach 20 bis 50 Minuten beendet. Isopropylester hingegen sind extrem langsam wirkende Vernetzer; hier dauert die Vernetzung, auch bei höheren Temperaturen, in der Regel Stunden oder Tage.

Zur Erzielung besonders hochwertiger Gummiqualitäten kann es zweckmäßig sein, die Äthyleniminverbindung zunächst bei Raumtemperatur mit dem Vernetzer zu mischen und dann einige Zeit auf etwas erhöhte Temperatur zu erwärmen, z.B. auf 50 bis 100 ° C.

BAD ORIGINAL

009815/1802

Ist eine extrem schnelle Vernetzung bei Raum- oder tieferer Temperatur erwünscht, so kann man aromatische Sulfonsäuremethylester mit negativen Substituenten am Benzolkern verwenden, z.B. Halogen- oder Nitroderivate. Besonders bewährt hat sich dabei 2,5-Dichlorbenzol-sulfonsäuremethylester.

Gut geeignet sind ferner Dialkylsulfate, wobei die Aktivität von der Alkoholkomponente stark abhängig ist. Hochwirksam ist Dimethylsulfat; auch gemischte Dialkylsulfate, z.B. Methyl-laurylsulfat, kommen in Frage.

Von den als Vernetzer wirksamen Säuren sind beispielsweise Sulfonsäuren, wie Methansulfonsäure, und Phosphorsäure zu nennen; langkettige Sulfonsäure, z.B. Tetrapropylbenzolsulfonsäure, besitzen den Vorteil guter Löslichkeit und können daher bequem eingearbeitet werden. Auch andere organische Säuren kommen, insbesondere im Gemisch mit Alkylierungsmitteln, in Frage. Bewährt haben sich ferner Lewis-Säuren, wie Borfluorid, insbesondere in Form seiner Komplexverbindungen, z.B. mit Säureamid<sup>en</sup>, wie N,N-Dimethyl-acetamid.

Weitere Beispiele für geeignete Vernetzer sind Diäthylsulfat, Dipropylsulfat; ferner asymmetrische Dialkylsulfate wie Methyl-butylsulfat, Methansulfonsäure-methylester, Methansulfonsäure-allylester, Methansulfonsäure-butylester, Äthansulfonsäure-methylester. Benzolsulfonsäure-methylester, Benzol-

009815/1802

- 17 -  
EAB ORIGINAL

sulfonsäure-äthylester, Benzolsulfonsäure-allylester, Benzolsulfonsäure-isopropylester, p-Toluolsulfonsäure-methylester, o-Toluolsulfonsäure-methylester, p-Chlorbenzolsulfonsäure-äthylester, 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure-äthylester, p-Nitrobenzolsulfonsäure-methylester, p-Nitrobenzolsulfonsäure-isopropylester, o-Chlor-p-nitrobenzolsulfonsäure-butylester, p-Methoxybenzolsulfonsäure-methylester, p-Äthoxybenzolsulfonsäure-äthylester, Naphthalin-1-sulfonsäure-äthylester, Benzolsulfonsäure, Borfluoriddiäthylätherat, Borfluorid-dibutylätherat, Borfluoridtetrahydrofuran- Borfluorid-Butylacetat, Zinn-tetrachlorid; Oxoniumsalze, wie Triäthyl-oxonium-fluoborat, Dimethyl-äthyl-oxonium-fluoborat, Triäthyl-oxonium-hexachlorantimoniat; Sulfoniumsalze wie Triäthylsulfonium-fluoborat.

Soweit die Vernetzer bei Raumtemperatur fest sind, müssen sie oberhalb des Schmelzpunktes verarbeitet oder in Form einer Lösung angewendet werden, z.B. in einem flüssigen Vernetzer oder einem, vorzugsweise indifferenten, Lösungsmittel, wie Diäthylenglykol-dimethyläther, Dioxan, Benzol usw.

Als Richtlinie kann gelten, daß die Härter, soweit es sich um Alkylierungsmittel handelt, umso langsamer bzw. bei umso höherer Temperatur wirken, je größer und verzweigter der in ihnen enthaltene Alkylrest ist. Säuren haben sich insbeson-

009815/1802

BAD ORIGINAL

dere im Gemisch mit Alkylierungsmitteln bewährt.

Selbstverständlich ist die Vernetzungsgeschwindigkeit nicht nur von der Aktivität der Vernetzer abhängig, sondern auch von der Konzentration der Äthyleniminogruppen in den Vorprodukten, den sterischen Verhältnissen an den Äthyleniminogruppen sowie den benachbarten Substituenten.

Zur Verminderung der Vernetzungsgeschwindigkeit und zur Erzielung einer längeren Topfzeit kann die Verwendung von Verzögerern zweckmäßig sein. Geeignet sind alkalische Mittel, insbesondere solche, die in den Äthyleniminderivaten löslich sind. In Frage kommen z.B. Alkoholate höherer Alkohole und insbesondere tertiäre Amine. Schwerflüchtige Amine verdienen im allgemeinen den Vorzug.

Da, wie oben erwähnt, die Vernetzung durch Säuren oder Alkylierungsmittel in Gang gesetzt wird, sind basische Mittel, insbesondere Amine, auch als Stabilisierungsmittel gegen unbeabsichtigte Vernetzung geeignet. Auch bei der Herstellung der Vorprodukte ist, soweit Äthylenimin oder seine Derivate Reaktionspartner sind, stets darauf zu achten, daß etwa vorhandene saure Gruppen, z.B. Restcarboxylgruppen in Polyestern, durch basische Mittel neutralisiert sind.

Die Vernetzungs- bzw. Härtungsmittel stellen vielfach leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, deren gleichmäßige Einarbeitung in die mehr oder weniger viskosen Massen Schwierigkeiten mit sich bringen kann. Zur Vermeidung dieses Nachteils können die Härtungsmittel in eine den jeweils beabsichtigten Anwendungsgebieten entsprechende viskose Form gebracht werden, z.B. durch Zugabe von Kunststoffen, wie Polyvinylacetat, oder durch Einarbeitung von Füllmitteln mit großer Oberfläche, wie hochdisperse Kieselsäure.

Auch die Verwendung von Lösungen der Vernetzungsmittel in geeigneten Weichmachern ist oft zweckmäßig; auf diese Weise werden nicht nur extreme Mischungsverhältnisse vermieden, sondern es können auch bei Raumtemperatur feste Vernetzungsmittel, z.B. p-Chlorbenzolsulfonsäuremethylester, bequem in die Äthyleniminverbindungen eingearbeitet werden.

Es kann zweckmäßig sein, Vernetzer mittlerer Wirksamkeit, wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäuremethylester, die bei Raumtemperatur nur langsam reagieren, zunächst in der Kälte in die Äthyleniminverbindung einzumischen und dann anschließend auf höhere Temperaturen, etwa 50 bis 100° C, zu erwärmen. Diese Verfahrensweise ist vor allem bei der Herstellung größerer Formteile zweckmäßig.

009815/1802

BAD ORIGINAL



Das Vernetzungsmittel wird in der Regel in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, zugefügt.

Sowit nicht ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß hergestellten Substanzen, nämlich die Herstellung durchsichtiger, glasklarer Formteile oder Überzüge, ausgenutzt werden soll, können genau so wie beim Verfahren des Hauptpatents die zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften üblichen Füllstoffe sowie anorganische Pigmente oder lösliche Farbstoffe und Desinfektionsmittel zugegeben werden.

Da die Härtung, wie oben erwähnt, auch durch Säuren erfolgen kann, sind sauer reagierende Füllstoffe im allgemeinen nicht geeignet, da sie zu einer unkontrollierbaren Härtung führen würden. Weichmacher sind häufig mit den Äthyleniminderivaten gut verträglich. Ihre Verwendung ist nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen, sondern auch zur Verbesserung anderer Eigenschaften, insbesondere zur Vermeidung oder Verringerung der Kristallisation, oft ratsam, Geeignet sind beispielsweise Phthalate, Glykolderivate, sowie polymere Weichmacher.

Schließlich ist auch die Mitverwendung anderer Äthyleniminderivate, auch niedermolekularer in geringer Menge, möglich. Im allgemeinen werden bei Mitverwendung von nie-

009815/1802

= 21.-  
BAD ORIGINAL

dermolekularen Äthyleniminderivaten eher Produkte mit hartgummiähnlichen Charakter und geringerer Reißfestigkeit erhalten. Auch die Zumischung von Äthyleniminderivaten auf der Basis von Polysiloxanen kann zweckmäßig sein.

Ein Zusatz von monofunktionellen Äthyleniminderivaten führt im allgemeinen zu weniger günstigen mechanischen Eigenschaften, jedoch ist ein gewisser Anteil an monofunktionellen erträglich, wenn die Elastomeren keinen höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden. Im allgemeinen sollte jedoch der Anteil an bi- oder höherfunktionellen Äthyleniminderivaten mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 80 % betragen. Sofern aus der Herstellung, z.B. infolge Verwendung von nicht völlig bifunktionellem Ausgangsmaterial, geringere Anteile an monofunktionellem Material in den Vorprodukten vorhanden sind, ist deren Entfernung oft nicht notwendig.

Insbesondere bei Elastomeren auf Polyätherbasis kann die Mitverwendung von Alterungsschutzmitteln, insbesondere Antioxydantien, z.B. vom Diphenylamintyp zweckmäßig sein. Soweit Antioxydantien leicht alkylierbare oder saure Gruppen enthalten, gilt das oben Gesagte. Falls derartige Substanzen trotzdem verwendet werden sollen, wird man sie vorzugsweise erst auf die fertigen Formkörper aufbringen bzw. in diese eindiffundieren lassen.

009815/1802

- 22 -  
BAD ORIGINAL

Die erfindungsgemäß hergestellten kautschukartigen Massen finden einen sehr breiten technischen Anwendungsbereich, z.B. für elastische Formteile aller Art, als Verschlußmittel und Überzüge, etwa in der Elektrotechnik, Bautechnik, im Kraftfahrzeugbau, ferner zum Ausfüllen von Fugen und Ritzen. Sie bieten sich auch an für die Herstellung von Abdrücken, insbesondere in der Dentalmedizin. Gegenüber den hierfür, bisher verwendeten kautschukelastischen Massen auf Silikon- bzw. Thiokolbasis besitzen sie den wesentlichen Vorteil höherer Lagerfähigkeit und Geruchlosigkeit. Gegenüber den Silikonabdruckmassen unterscheiden sie sich vorteilhaft dadurch, daß die Vernetzung sich nicht unmittelbar nach dem Einmischen des Vernetzers durch Viskositätserhöhung bemerkbar macht.

Gegenüber den weitverbreiteten Alginat-Abdruckmassen besitzen die Elastomeren auf Äthyleniminbasis den Vorteil, daß die Abdrücke ohne weiteres an der Luft aufbewahrt und mehrfach ausgegossen werden können, während Alginat-Abdrücke an der Luft sehr schnell schrumpfen und damit unbrauchbar werden. Die mittels der erfindungsgemäßen Massen gewonnenen Modelle zeichnen sich infolgedessen durch hervorragende Maßgenauigkeit aus.

Die Massen können ferner vorteilhaft zur Herstellung weichbleibender Unterfütterungen von Prothesen, insbe-

009815/1802

sondere Dental-Prothesen, verwendet werden. Dabei erweist sich die schnelle Vernetzbarkeit bei Raumtemperatur als sehr günstig. Man kann nämlich ein Gemisch von Äthyleniminverbindung und hochwirksamem Katalysator auf die Prothese aufbringen und in wenigen Minuten in situ erhärten lassen. Auf diese Weise wird eine ausgezeichnete Paßgenauigkeit und damit ein erstklassiger Sitz der Prothese erzielt. Selbstverständlich kommen für Dauerunterfütterung von Dentalprothesen nur Äthyleniminderivate in Frage, welche, wie oben erwähnt, keine leicht hydrolisierbaren Bindungen enthalten.

Hervorzuheben ist noch die gute Haftung bzw. Klebefähigkeit der erfindungsgemäßen Produkte, insbesondere auf Glas, sowie die Möglichkeit, sie zusammen mit natürlichen oder synthetischen organischen oder anorganischen Geweben oder Fasern, z.B. auch Glasfasern, zu verarbeiten. Die Kältefestigkeit ist im allgemeinen gut.

Mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Äthyliminverbindungen lassen sich in an sich bekannter Weise auch Schaumstoffe herstellen. Da bei der Vernetzungsreaktion im Gegensatz zu den bekannten Polyurethanen kein  $\text{CO}_2$  entsteht, müssen als Treibmittel die verschiedenartigen während der Schäumungsreaktion verdampfbaren organischen Lösungsmittel, z.B. organische Fluorverbindungen ("Freone")

-B2A ORIGINAL

009815/1802

verwendet werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist infolge der hervorragenden Durchsichtigkeit der erfindungsgemäß hergestellten elastomeren Produkte auf optischem Gebiet gegeben, z.B. für optische Systeme ganz allgemein, für die Herstellung von Linsen oder dünnen Schichten mit optisch guten Werten, sowie für Zwischenschichten in Sicherheitsglas.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Polymeren mit Carboxamidgruppen, die über den Alkylrest die Äthyleniminingruppe tragen, als Ausgangsmaterial hat die Vorteile, daß dieses Ausgangsmaterial im allgemeinen leicht zugänglich ist, da die Einführung der Alkyleniminingruppen durch Ausbildung von Säureamidbindungen eine normalerweise glatt verlaufende Reaktion darstellt. Dieser Gesichtspunkt ist deshalb wichtig, weil die Einführung von Äthyleniminingruppen auf anderen Wegen häufig unangenehme Nebenprodukte ergibt, die meist nur schwer entfernt werden und die Vernetzung stören können. Hervorzuheben ist ferner, daß die Säureamidbindungen hohe Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen, so daß die erfindungsgemäß hergestellten Elastomere, besonders diejenigen, die sich von Polyäthern ableiten, sich durch eine bemerkenswerte Hydrolysebeständigkeit auszeichnen.

009815/1802

- 25 -  
BAD ORIGINAL

Sie unterscheiden sich darin auch vorteilhaft von Elastomeren auf Polyurethanbasis, die bekanntlich stets Biuret- und Alophanatgruppen enthalten, deren Hydrolyse- und Hitzestabilität zu wünschen übrig läßt.

Überraschenderweise zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Endprodukte, insbesondere, wenn sie keine aromatischen Reste enthalten, auch durch hohe Lichtbeständigkeit aus, was angesichts der in ihnen enthaltenen Aminogruppen nicht ohne weiteres erwartet werden konnte.

Die erfindungsgemäß hergestellten Elastomeren lassen sich auch in Form von hochelastischen Fäden gewinnen, die besonders hochwertig für die praktische Verwendung sind, wenn sie nur Äther- und Säureamidgruppen und damit keine leicht hydrolysisierbaren Bindungen aufweist.

BAD ORIGINAL

009815/1802

- 26 -

Beispiel 1

150 g eines Polyäthers (hergestellt aus Tetrahydrofuran, Äthylenoxyd,  $\omega$ -Epoxy-undekansäure-methyl-ester, sowie  $\text{BF}_3$  als Initiator, im Molverhältnis 120 : 32 : 8 : 1), welcher ein durchschnittliches Molekulargewicht von 8700 und ein Ester-Äquivalent von 1050 besitzt, werden mit 50 g Methanol, 90 g  $\gamma$ -Äthyleniminopropylamin und 10 ml einer Kaliumglycolatlösung, hergestellt durch Auflösen von 1 g Kalium in 100 ml Äthylenglykol, vier Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann gibt man 300 ml Methanol zu und reinigt durch Rühren mit einem sauren Ionenaustauscher, Fällen mit Wasser und Umfällen aus Äthylenglykol-dimethyläther mit Wasser. Das so gewonnene Öl wird in Benzol aufgenommen; nach Trocknen über Kaliumcarbonat entfernt man das Lösungsmittel, zuletzt im Hochvakuum.

Ausbeute: 82,5 g Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 1910 in Form eines farblosen Öls.

2,5 g dieser Verbindung werden mit 0,3 g einer 20 %-igen Lösung von 2,4-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Dioctylphthalat gemischt. Nach etwa 20 Minuten ist eine durchsichtige, gummiartige Masse von hoher Dauerelastizität entstanden.

Beispiel 2

Läßt man das in Beispiel 1 genannte Gemisch aus Polyäther,  $\gamma$ -Äthylenimino-propylamin usw. acht Tage bei Raumtemperatur stehen, so erhält man nach entsprechender Aufarbeitung eine Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 1200.

Ein Gemisch von 2 g dieser Substanz mit 0,25 g einer 20 %igen Lösung von 2,4-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Dioctylphthalat beginnt sehr schnell zu gelieren und ist bereits nach etwa 10 Minuten in einen festen Gummi übergegangen.

Beispiel 3

300 g eines Polyäthers (hergestellt aus Tetrahydrofuran, Äthylenoxyd,  $\omega$ -Epoxy-undekansäure-methylester, sowie  $\text{BF}_3$  als Initiator, (im Molverhältnis 100 : 50 : 8 : 1) welcher ein durchschnittliches Molekulargewicht von 9.400 und ein Ester-Äquivalent von 980 aufweist, werden mit 400 g Methanol, 180 g  $\gamma$ -Äthylenimino-propylamin und 40 g Glykol 10 Tage auf 50° erwärmt. Anschließend nimmt man in 600 ml Methanol auf und arbeitet auf wie in Beispiel 30 beschrieben. Man erhält 241 g eines zähen Öls vom Basenäquivalent 1080.



4 g der so erhaltenen Äthyleniminverbindung werden mit 0,5 g einer 20 %igen Lösung von 2,4-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Dioctylphthalat gemischt. Nach etwa einer halben Stunde ist eine kautschukelastische Masse entstanden.

#### Beispiel 4

60 g eines Polyäthers, hergestellt aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd im Molverhältnis 2 : 1, welcher ein durchschnittliches Molekulargewicht von 9750 aufweist und durch Umsatz der OH-Endgruppen mit Isocyanato-essigsäure-methylester in üblicher Weise mit Methylester-Endgruppen ausgestattet wurde, werden in 30 ml Methanol gelöst und mit 3,6 g Äthylenimino-propylamin 42 Stunden auf 50 ° erwärmt. Anschließend nimmt man in 200 ml Methanol auf, fällt mit viel Wasser, löst das abgeschiedene Öl in Benzol und verjagt das Lösungsmittel nach Trocknen im Vakuum. Der Rückstand wiegt 52,5 g und besitzt ein Basenäquivalent von 5150.

Erwärmt man 2 g dieser Äthyleniminverbindung mit 0,3 g einer 20 %igen Lösung von 2,4-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Diamylphthalat auf 50°, so entsteht nach ca. 10 Minuten ein gummielastischer Körper.

009815/1802

BAD ORIGINAL

Beispiel 5

20 g des in Beispiel 4 genannten Polyäthers werden mit 10 ml Methanol und 1,9 g  $\omega$ -Äthylenimino-heptylamin (hergestellt aus  $\omega$ -Brom-önanthensäurenitril durch Umsatz mit Äthylenimin und anschließende Hydrierung mit Lithiumalanat) vier Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Zugabe von 10 ml Methanol wird mit viel Wasser gefällt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wird mit Petroläther gefällt und das isolierte Öl im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 17,7 g Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 5850.

Ein Gemisch dieser Substanz mit 2 Gew.-% Benzölsulfonsäure-methylester nimmt bei 80° nach etwa 20 Minuten gummiartige Konsistenz an.

Beispiel 6

Man mischt 3 g der in Beispiel 5 beschriebenen Äthyleniminverbindung mit 0,06 g m-Chlorbenzölsulfonsäure-methylester. Das Gemisch geht bei 50° in etwa 30 Minuten in einen festen Gummi über.

Beispiel 7

67,3 g eines Polyesters (hergestellt aus Adipinsäure, Azelainsäure und 1,6-Hexandiol im Molverhältnis 7 : 7 : 13,

welcher im wesentlichen Carboxyl-Endgruppen besitzt und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 3370 aufweist, werden gelöst in 34 ml Pyridin mit 21,9 g Di-p-nitro-phenylcarbonat, 2 1/2 Stunden auf 60° C erwärmt. Der gelbe Sirup wird in einem Gemisch von 200 ml Äthylenglykol-dimethyläther, 200 ml Methanol und 200 ml eines stark basischen Ionenaustauschers eingerührt. Anschließend werden unter Rühren 10,0 g  $\beta$ -Äthylenimino-propylamin zugetropft und 30 Minuten weitergerührt. Nach Filtration entfernt man das Pyridin und Nebenprodukte, indem man die Lösung durch Säulen mit saurem bzw. basischem Ionenaustauscher laufen läßt, und bringt im Vakuum zur Trockne.

2,0 g der erhaltenen Äthyleniminverbindung werden bei 50° C mit 0,04 g Benzolsulfonsäure-methylester gemischt. Wenn man das Gemisch weiter auf 50° C erwärmt, so setzt die Gelierung nach etwa 3 Minuten ein und führt allmählich zu einem gummielastischen Produkt. Erhitzt man das Gemisch dagegen auf 80° C, so ist bereits nach ca. 3 Minuten ein trockner, gummielastischer Körper entstanden.

#### Beispiel 8

82,4 g eines Polyesters, hergestellt aus jeweils äquimolaren Mengen Pimelinsäure und Glutarsäure bzw. 1,3-Propandiol und 1,6-Hexandiol, welcher vorwiegend Carboxyl-

009815/1802

- 31 -  
BAD ORIGINAL

Endgruppen und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 4120 besitzt, werden mit 40 ml Pyridin und 21,9 g Di-p-nitrophenyl-carbonat 3 Stunden auf 65° C erwärmt. Der entstandene hellbraune Sirup wird, wie in Beispiel 36 beschrieben, mit 10,0 g  $\gamma$ -Äthylenimino-propylamin umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält so 67,4 g Äthyleniminverbindung in Form eines schwach braungefärbten Öls.

3,0 g dieser Substanz werden mit 0,06 g m-Chlorbenzolsulfonsäure-methylester gemischt. Die Vernetzung zu einem gummielastischen Körper ist, wenn man auf 80° C erwärmt, nach fünf Minuten im wesentlichen beendet.

#### Beispiel 9

13,4 g des in Beispiel 36 genannten Polyesters werden, gelöst in 20 ml Äthylenglykol-dimethyläther, mit einer Lösung von 0,8 g N,N'-Carbonyldiimidazol in 30 ml Äthylenglykol-dimethyläther versetzt und 2 1/2 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend gibt man eine Lösung von 1,52 g  $\gamma$ -Äthylenimino-propylamin in 5 ml Äthylenglykol-dimethyläther zu. Nach 10 Minuten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt den Rückstand in 150 ml Benzol auf. Das entstandene Imidazol wird durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser entfernt. Schließlich wird die benzolische Lösung mit Kaliumcarbonat ge-

trocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.  
Die entstandene Äthyleniminverbindung ist fast farblos und bei Raumtemperatur wachsartig.

Man schmilzt 4,0 g dieser Substanz bei 50° C auf; nach Einmischen von 0,12 g m-Chlorbenzolsulfonsäuremethylester setzt die Gelierung nach etwa fünf Minuten ein. Nach ca. einer Stunde ist eine gummielastische Masse entstanden.

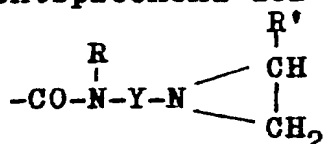
Patentansprüche

009815/1802

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung kautschukartiger, auf der Basis von polymeren Äthyleniminverbindungen aufgebauter, Elastomere durch Vernetzung mit an sich bekannten Äthyleniminvernetzungs-mitteln, wobei als Äthyleniminverbindung eine im wesentlichen lineare Verbindung vom durchschnittlichen Mindestmolekulargewicht 1000 und einem Mindest-Äthyleniminäquivalent von 500 verwendet wird nach Hauptpatent ... (Patentanmeldung E 24 917 IVd/39c), dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine polymere Äthyleniminverbindung verwendet, bei der an den Enden und/oder in Seitenketten durchschnittlich mehr als eine über einen zweiwertigen organischen Rest mit Säureamidgruppen verbundene Äthyleniminingruppe entsprechend der Formel



vorhanden ist, wobei R und R' = H oder ein Alkylrest ist und Y ein zweiwertiger organischer Rest ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine Äthyleniminverbindung mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 25 000, vorzugsweise von 3000 bis 10 000, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man eine Äthyleniminverbindung, bei der die Säureamidgruppen an den Enden eines im wesentlichen linearen

2  
BAD ORIGINAL

009815/1802

Polyester, Polyäther oder Polythioäther vom durchschnittlichen Molgewicht 1000 bis 25 000 vorhanden sind, verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Äthyleniminverbindung mit einer Höchstviskosität von etwa 30 000 Poise/70° C verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine mit Pigmenten, Weichmachern, löslichen Farbstoffen und/oder Desinfektionsmitteln versetzte Äthyleniminverbindung verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthyleniminvernetzungsmittel einen Sulfonsäuremethylester, insbesondere elektronegativ substituierte Arylsulfonsäuremethylester, verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Äthyleniminvernetzungsmittel neutrale Schwefelsäureester verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Äthyleniminverbindung mit durchschnittlich mehr als 1 und bis zu etwa 5, vorzugsweise mit etwa 1,8 bis 2,5 Äthylenimingruppen pro Molekül verwendet.

009315/1802

BAD ORIGINAL

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß man eine Äthyleniminverbindung mit  
einem durchschnittlichen Äthyleniminäquivalent von 1000 bis  
10000 verwendet.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**